Ueber

Desoxybenzoin und Desaurine,

nebst Anhang über das

Triphenylosotriazon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Emanuel Ney

aus Niederkirchen (Rheinfalz).

Göttingen 1889.

Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.

W. Fr. Kaestner.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Vorstehende Untersuchungen wurden auf Anregung und unter Leitung des Geh. Regierungsrates Herrn Prof. V. Meyer ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die mir in so freundlicher Weise geleistete Unterstützung meinen wärmsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0153

Einleitung.

Der Wasserstoff zeigt in seinen Verbindungen mit anderen Elementen oder Elementgruppen ganz verschiedene chemische Eigenschaften, die durch die Natur der sich mit ihm verbindenden Bestandtheile bedingt sind.

Ist er mit Metalloxyden verknüpft, wie im Kaliumhydroxyd, so lässt er sich leicht durch Metalloidoxyde wie NO_2, SO_2 ersetzen, bildet er aber mit letzteren eine chemische Verbindung, wie bei der unterchlorigen Säure, so ist er im Gegensatz zu dem im Kaliumhydroxyd enthaltenen Wasserstoff leicht nur gegen Metalle austauschbar.

Die entgegengesetzten Eigenschaften genannter Körper führten zu deren Eintheilung in Basen und Säuren.

In einer anderen Art chemischer Verbindungen, z. B. den Kohlenwasserstoffen, besitzt der Wasserstoff in Folge des indifferenten Charakters des Kohlenstoffs weder die Eigenschaften, die ihn bei den Säuren noch die, welche ihn bei den Basen auszeichnen.

Jedoch kann er hier mit negativen d. h. sauren Funktionen auftreten, wenn er nicht direkt, sondern durch Vermittlung stark elektronegativer Elemente, wie Sauerstoff oder Schwefel, an Kohlenstoff gebunden ist.

In solchen Substanzen, den Alkoholen und Merkaptanen, ist Wasserstoff gegen Metalle ersetzbar.

Während bei den bisher besprochenen Verbindungen der saure oder basische Charakter des Wasserstoffs davon abhängt, ob er vermittelst Sauerstoff mit Metallen oder

Nichtmetallen verbunden ist, kennt man eine Anzahl organischer Körper, bei denen die negative Natur des Wasserstoffs durch die im Molekül enthaltenen Säurereste bedingt wird.

Im Succinimid und der Isocyansäure ist der Imidwasserstoff in Folge des Einflusses der am Stickstoff sitzenden Carbonyle sauer. Nitromethan und seine Homologen liefern beim Behandeln mit Alkali die entsprechenden Metallverbindungen, indem ein Wasserstoffatom substituirt wird, das an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, wie die Nitrogruppe.

Eine weit stärkere Säure erhält man aus Nitromethan, wenn in solchem von den vorhandenen Wasserstoffatomen eines oder zwei durch negative Elemente oder Gruppen, wie Brom oder Nitro, ersetzt werden.

In der hypothetischen Knallsäure, falls ihr die Kekulé'sche Formel zukommt, bewirken die Nitro- und Cyangruppe sogar die gleichzeitige Substituirbarkeit der noch vorhandenen Wasserstoffe des Methans.

Ganz ebenso verhält sich das analog zusammengesetzte Malonnitril.

Während durch den Eintritt von nur einer Nitrogruppe in das Grubengas eine Säure entsteht, bedarf es bei dem Acetessig- und Malonsäureester der beiden weniger negativen Carbonylgruppen, um die Acidität der Methanwasserstoffe hervorzurufen.

Durch die Einwirkung von Natrium oder dessen Alkoholat auf genannte Ester gelingt es leicht ein Wasserstoffatom durch Metall zu ersetzen, das zweite jedoch erst dann, wenn das Natrium durch das indifferente Alkyl substituirt wird.

Primäre Nitroalkyle, Acetessig- und Malonsäureester zeigen ein vollkommen gleiches Verhalten gegen salpetrige Säure. Es treten nämlich die Methylenwasserstoffe mit dem doppelt an Stickstoff gebundenen Sauerstoff der salpetrigen Säure als Wasser aus und werden durch die zweiwertige Isonitrosogruppe $= NOH$ ersetzt.

In den so entstandenen Substanzen, den Nitrolsäuren und Isonitroso-, -Acetessig- und -Malonsäureester, besitzt der Wasserstoff des NOH verstärkt saure Eigenschaften, die dem Einfluss der in seiner Nähe sich befindenden negativen Gruppen zuzuschreiben sind.

In nahem Zusammenhange mit diesen Thatsachen stehen die Beobachtungen von V. Meyer[1]) und seinen Schülern über die negative Natur organischer Radikale.

Man erkannte aus bereits angeführten Beispielen, dass die der Carboxylgruppe so nahestehenden Reste Cyan und Carbonyl einen acidificirenden Einfluss auf Methanwasserstoffe ausübten.

V. Meyer vermuthete, dass auch Phenyl, dessen saure Natur sich im Phenol und indirekt im Di- und Triphenylamin so deutlich zeigt, eine ähnliche Wirkung haben könnte, wie die Reste Nitro, Cyan und Carbonyl.

Diese Vermuthung bestätigte sich durch Versuche, die man mit Desoxybenzoin und Benzylcyanid angestellt hat.

Bei ersterer Verbindung, $C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_5$, erzeugen also die Phenyl- und Carbonylgruppe, bei letzterer von der Formel $C_6H_5 . CH_2 . CN$. die Phenyl- und Cyangruppe die sauren Eigenschaften.

Obschon es bis jetzt nicht gelungen ist, (die in Frage kommenden) Wasserstoffatome beider Substanzen durch Metall zu ersetzen, so deutet die leichte Substituirbarkeit derselben durch Alkyl vermittelst Natriumalkoholat und Halogenalkyl deren saure Natur an, ohne die diese Reaktion kaum erklärbar wäre.

Aehnlich, wie bei Acetessig- und Malonsäureester, kann man auch hier durch Natriumalkoholat und Halogenessigsäure den Rest $CH_2 . CO_2H$ an Stelle von Wasserstoff einführen, und in ganz ebenso glatter Weise erhält man bei der Einwirkung von salpetrischer Säure auf Desoxybenzoin und Benzylcyanid die den genannten Estern ana-

---

1) B. B. XX 534 und 2944.

logen Isonitrosokörper, die gleich jenen beständige Natronsalze bilden.

V. Meyer und A. Bergreen [1]) zeigten ferner, dass Thiophosgen und Natriumäthylat auf Desoxybenzoin ebenso eigenthümlich einwirken wie auf Acetessig- und Malonsäureester. Es treten bei diesen Körpern die beiden Methylenwasserstoffe gleichzeitig aus und werden durch das zweiwerthige Radikal »CS« Thiocarbonyl ersetzt. Die erhaltenen Produkte zeigen, nach ihren Eigenschaften zu schliessen, dass sie polymer zu den erwartenden Verbindungen sind.

Ein besonderes Interesse beanspruchen dabei das Thiocarbonyldesoxybenzoin und einige dargestellte Analogen desselben wegen ihres starken chromogenen Charakters.

Es sind goldgelb gefärbte Substanzen, die sich in conzentrirter Schwefelsäure mit intensiver Farbe auflösen.

V. Meyer gibt ihnen, um den Farbestoffcharakter anzudeuten, den Namen Desaurine.

Eine vollkommene Analogie im chem. Verhalten zwischen Acetessigester und Malonsäureester einerseits und Desoxybenzoin und Benzylcyanid andererseits wurde jedoch nicht gefunden.

Bei ersteren Verbindungen kann man vermittelst Natriumalkoholat und Halogenalkyl nach einander eins und zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Alkyl vertreten, während es unter keinen Umständen gelingt im Desoxybenzoin mehr als ein Wasserstoffatom durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen; beim Benzylcyanid gelingt die Einführung eines Alkyls leicht, die eines zweiten jedoch sehr schwer oder in einigen Fällen gar nicht.

Diese Thatsachen lassen sich mit unseren heutigen Anschauungen über die Atomverkettung und die Kohlenstoffvalenzen kaum in Einklang bringen.

Wir nehmen ja nach Le Bel und van t' Hoff die

---

1) B. B. XXI 337.

vier Valenzen des Kohlenstoffs nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet und gleichwerthig an. Auf Grund dieser Theorie müssen die zwei Methylenwasserstoffatome des Desoxybenzoins und Benzylcyanids gleichmässig dem Einflusse der an dasselbe Kohlenstoff gebundenen Radikale ausgesetzt sein, mithin auch gleichartig reagiren, zumal dies bei Acessigester der Fall ist. Keinesweg ist anzunehmen, dass durch die Ersetzung des einen Wasserstoffatoms in den erwähnten Verbindungen durch das indifferente Alkyl der Einfluss der sauren Gruppen auf das andere Wasserstoffatom abgeschwächt werden könnte.

Dass in der That einem der hier in Betracht kommenden Wasserstoffatome des Desoxybenzoins eine andere Rolle zukommt, als dem andern, beweisen die Substitutionsversuche, die man an Benzoin vornahm.

Bei diesem Körper sollte man erwarten, dass der Hinzutritt der negativen Hydroxylgruppe zu den im Desoxybenzoin vorhandenen sauren Resten dem Methinwasserstoff verstärkt saure Natur verleihen würde. Das Experiment zeigte, dass dies nicht nur nicht der Fall ist, sondern der Wasserstoff ganz indifferent ist.

Durch eine grosse Anzahl von Versuchen haben V. Meyer und seine Mitarbeiter den Einfluss der verschiedensten als sauer bekannten Radikale auf die Methylenwasserstoffe geprüft.

Es ergab sich dabei, dass die dem Benzylcyanid so nahe stehenden Verbindungen, wie Phenylessigsäureester und Diphenylessigsäureester mit Natriumalkoholat und Jodmethyl nicht reagiren, dass also die Cyangruppe saurer wirkt als Carbonyl.

Dagegen fand man, dass Homologe und Analoge des Phenyls gleiche Wirkung ausüben wie dieses selbst, sofern der Benzolkern mit der Methylengruppe direct verbunden ist.

Die Substanzen

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\ CN \\ CH_2\ CN \end{matrix}$$

Phenylendiessigsäurenitril,

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\ CN \end{matrix}$$

Tolylessigsäurenitril,

$$C_6H_5 . C_6H_4 . CO . CH_2 . C_6H_5$$

Diphenylbenzylketon etc.

verhalten sich bei der Substitution dem Benzylcyanid und Desoxybenzoin ganz ähnlich.

Die theoretische Wichtigkeit, welche namentlich das Desoxybenzoin durch die soeben skizzirten Arbeiten von V. Meyer und seinen Schülern erlangt hat, bewog mich diesen Körper nach verschiedenen Richtungen näher zu untersuchen.

Darstellung des Desoxybenzoins.

Das zu den nachfolgenden Versuchen angewandte Desoxybenzoin stellte ich nach der von Zinin[1]) angegebenen, durch Ölkers[2]) verbesserten Methode dar.

Aus zahlreichen Beobachtungen konnte ich jedoch durchaus nicht finden, dass, wie Ölkers angibt, die Überführung von nur kleinen Mengen Benzoins in Desoxybenzoin eine prozentisch bessere Ausbeute liefert, als die Anwendung grösserer Mengen Benzoins.

Bei der angegebenen Darstellung des Desoxybenzoins fand ich unter den Nebenprodukten stets beträchtliche Mengen Desoxybenzoinpinakon, das schon früher bei der Reduktion des Ketons erhalten wurde[3]).

Phenylhydrazon des Desoxybenzoins

$$C_6H_5 . CH_2 . C . C_6H_5$$
$$\parallel$$
$$N—NH . C_6H_5.$$

Die alkoholische Auflösung von Desoxybenzoin wurde mit der gleichen Menge salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron etwa eine Stunde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben gekocht. Das gebildete Phenylhydrazon schied sich am Boden des Gefässes als braunes Öl ab, das beim Erkalten fest wurde.

---

1) Ann. Chem. Pharm. CXIX 180.
2) B. B. XXI 1296.
3) Limprecht und Schwanert A 155, 60.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhielt man das reine Desoxybenzoinphenylhydrazon in feinen, gelblich gefärbten Nadeln.

Es schmilzt bei 106°, ist in heissem absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich und verändert sich an der Luft, indem es sich braun färbt und allmählich in eine harzartige Masse übergeht.

Beim Verbrennen mit Kupferoxyd ergaben 0,2034 g Substanz 17,5 ccm Stickstoff bei 12° und 745 mm Druck

gefunden	berechnet für obige Formel
N 10,08	9,80 pCt.

Desoxybenzoin und Natriumäthylat.

Gelegentlich der Darstellung von Methyldesoxybenzoin bemerkte ich, dass das erwärmte Gemisch von äquimolekularen Mengen Natriumäthylats und Desoxybenzoins beim Erkalten zu einer prächtig krystallisirten Masse erstarrt war.

Es lag die Vermuthung nahe, dass diese Krystalle die Natriumverbindung des Desoxybenzoins seien.

Durch Pressen zwischen Filtrirpapier wurden die Krystalle von Alkohol und Natriumäthylat möglichst befreit und analysirt.

0,7586 g Substanz ergaben 0,0262 g schwefelsaures Natron. Die für die Formel $C_6H_5 . CO . CHNaC_6H_5$ berechnete Menge Natrium beträgt 10,5 pCt., gefunden wurde 1,1 pCt.

Zweifellos geht aus dem Ergebnisse dieser Analyse hervor, dass ein Natriumdesoxybenzoin nicht vorlag, da die kleine Menge gefundenen schwefelsauren Natrons durch die Anwesenheit von etwas Natriumäthylat bedingt wurde.

Verhalten von Desoxybenzoin und Natriumäthylat gegen Äthylenbromid.

Das ausserordentlich grosse Reaktionsvermögen des Desoxybenzoins gegen Natriumalkoholat und Halogenalkyl

veranlasste die Einwirkung von Natriumäthylat und Äthylenbromid auf Desoxybenzoin zu untersuchen.

Ich erwartete, dass Äthylenbromid dabei ähnlich wirken könnte wie Methyljodid oder Thiophosgen, indem entweder ein oder beide Wasserstoffe der Methylengruppe substituirt würden.

Die vermutheten Reaktionen konnten nach den folgenden Gleichungen verlaufen:

1) $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5 + NaOC_2H_5 + CH_2 . Br . CH_2 . Br$
$= C_6H_5 . CH(CH_2 . CH_2Br) . CO . C_6H_5 + C_2H_5OH + NaBr.$

2) $C_6H_5 . CH_2 . CO\,C_6H_5 + 2NaO\,C_2H_5 + C_2H_4Br_2$
$= C_6H_5 . C(CH_2 - CH_2) . CO . C_6H_5$
$+ 2\,C_2H_5OH + 2\,NaBr.$

3) $2\,C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5 + 2\,NaOC_2H_5 + CH_2Br . CH_2 . Br$
$= C_6H_5 . CH(CH_2 . CH_2 . C_6H_5CH - CO) . CO . C_6H_5$
$+ 2\,C_2H_5OH + 2\,NaBr.$

Zum Versuche wurden 2 g Desoxybenzoin mit 0,23 g Natrium, welches in 2,5 g absolutem Alkohol gelöst war, versetzt und hiezu 2 g Äthylenbromid gebracht. Nach kurzem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade war eine reichliche Ausscheidung von Bromkalium zu bemerken. Als die Reaktion beendet schien, wurde der Alkohol verdunstet, das Produkt mit Wasser vermischt, das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen, der letztere verdunstet und die zurückbleibende Substanz aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des Körpers

liessen denselben als unverändertes Desoxybenzoin erkennen.

In ähnlicher Weise und mit demselben Erfolge verlief der Versuch, als ich das Äthylenbromid durch die ihm äquivalente Menge Chloroform ersetzte.

Verhalten von Desoxybenzoin und Natriumäthylat gegen Benzoylchlorid.

Nachdem durch V. Meyer und seine Schüler die Reaktionsfähigkeit der halogenirten Säuren gegen Desoxybenzoin und Natriumäthylat bekannt war, glaubte ich, dass sich der eine Wasserstoff der Methylengruppe vermittelst Säurechloriden durch die Radikale der letzteren z. B. $CH_3 . CO —$, $C_6H_5 . CO —$ werde ersetzen lassen.

Der im folgenden beschriebene Versuch ergab jedoch, dass die erwartete Substitution nicht eintritt.

5 g Desoxybenzoin brachte man zu der Auflösung von 0,6 g Natrium in möglichst wenig Alkohol. Die Mischung befand sich in einem Erlmeyer'schen Kölbchen, das zum Zwecke des Abdestillirens des Alkohols, um dessen Umsetzung mit dem Säurechlorid zu verhindern, einerseits mit einem Wasserstoffentwickler, andererseits mit einem Kühlrohr in Verbindung stand. Das Kölbchen wurde durch ein Ölbad erwärmt und der sich verflüchtigende Alkohol durch den Strom trocknen Wasserstoffs, den man über die Mischung einleitete, in das Kühlrohr gedrängt und dort condensirt. Erst als das Ölbad die Temperatur von 180° angenommen hatte, war aller Alkohol im Kölbchen verdampft. Die zurückgebliebene röthlich gefärbte Masse liess ich im Wasserstoffstrom erkalten, brachte 3 g Benzoylchlorid dazu und verschloss das Gefäss lose.

Es trat sofort Reaktion ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt wurde.

Der Kolbeninhalt zeigt den angenehmen Geruch des Benzoësäureesters; man versetzte ersteren mit Wasser und

liess längere Zeit stehen, damit überschüssiges Benzoylchlorid zersetzt ward.

Die entstandene Benzoësäure entfernte man dann durch Waschen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Sodalösung.

Das verbleibende ölige Produkt wurde destillirt; es siedete bei 315—318° und zeigte Schmelzpunkt und Krystallform des Desoxybenzoins.

In gleicher Weise versuchte ich Acetyl in Desoxybenzoin einzuführen, jedoch mit demselben negativen Erfolge.

Einwirkung von Desoxybenzoin auf Natriumäthylat und Benzoësäureester.

Da die Einführung von organischen Säureradikalen in Desoxybenzoin nach der vorher beschriebenen Methode nicht gelang, so glaubte ich das erstrebte Ziel auf einem andern Wege erreichen zu können.

L. Claisen[1]) fand, dass in Ketonen, die neben der Carbonylgruppe eine Methylgruppe enthalten, durch Vermittlung von Benzoësäureester und Natriumalkoholat, ein Wasserstoffatom der Methylgruppe gegen Benzoyl ersetzt wird. Zwar befindet sich im Desoxybenzoin neben der Ketongruppe statt der Methyl- eine Methylengruppe. Allein die grosse Beweglichkeit des einen Wasserstoffatoms in letzterer machte es nicht unwahrscheinlich, dass das Radikal Benzoyl an Stelle des Wasserstoffs treten könnte.

Zum Zwecke der Untersuchung brachte ich 3 g Desoxybenzoin, 3 g Benzoësäureäthylester, 1 g (festes) alkoholfreies Natriumäthylat und etwas absoluten Äther in ein Kölbchen, das verschlossen und zwei Tage an einen kühlen Ort gestellt wurde. Das Gemenge bildete einen braunen festen Kuchen. Beim Behandeln mit Wasser scheidet sich ein weisses Produkt ab, das aus Alkohol krystallisirt wurde; es war unverändertes Desoxybenzoin. Die wäss-

1) B. B. XX 655.

rige Lösung gab beim Ansäuren einen Niederschlag, der aus reiner Benzoësäure bestand. Es trat demnach eine Verseifung des Benzoësäureesters durch Natriumalkoholat ein.

Desoxybenzoin und Natriumäthylat gegen Glycoljodhydrin.

Die analoge Zusammensetzung des Jodäthyls und Glycoljodhydrins liess vermuthen, dass letztere Substanz sich gegen Desoxybenzoin und Natriumäthylat ebenfalls als reaktionsfähig erweisen würde.

Auffallender Weise jedoch ist dies keineswegs der Fall.

2 g Desoxybenzoin, 0,23 g Natrium in 3 g Alkohol und 2 g Glycoljodhydrin kochte ich eine Stunde lang in einem mit Steigrohr versehenen Kolben. In der Flüssigkeit war eine kleine Menge ausgeschiedenen Jodnatriums zu beobachten. Der Alkohol wurde nun abgedampft und der Rückstand mit Wasser vermischt. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und fractionirt destillirt. Das Hauptprodukt, bei 320—330° übergehend, ist ein Öl, das analysirt wurde; es besitzt den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Desoxybenzoins.

Einwirkung von Thiophosgen auf Methyldesoxybenzoin und Natriumäthylat.

Desoxybenzoin gibt, wie bereits erwähnt, mit Thiophosgen und Natriumäthylat das interessante Diphenyldesaurin.

Es schien mir nun wünschenswerth, das methylirte Desoxybenzoin in dieser Richtung zu untersuchen, wobei ich fand, dass es von genannten Agentien nicht verändert wird.

Zu 3 g Methyldesoxybenzoin und 0,35 g Natrium in 4 g Alkohol, setzte man tropfenweise 2 g Thiophosgen.

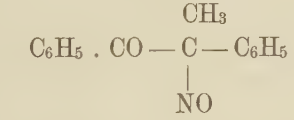
Das Reaktionsgemenge erwärmte sich sehr stark, so dass das Gefäss von aussen gut gekühlt werden musste.

Nach einigem Stehenlassen setzte man zu dem Gefässinhalt Wasser, wodurch ein weisser voluminöser Niederschlag entstand. Derselbe löst sich leicht in Äther und zeigt beim Krystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften des Methyldesoxybenzoins.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyldesoxybenzoin.

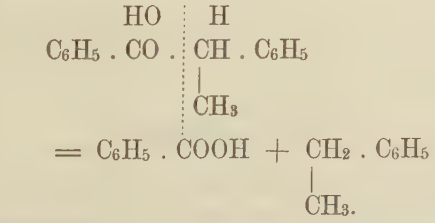
Während bei dem Desoxybenzoin der Eintritt der zweiwerthigen Isonitrosogruppe an Stelle der beiden Methylenwasserstoffe erfolgen konnte, ist dies bei dem Methyldesoxybenzoin, das nur mehr ein — in diesem Sinne — vertretbares Wasserstoffatom enthält, nicht mehr denkbar.

Ich erwartete daher, dass sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Methyldesoxybenzoin ein wahres Nitrosoderivat von der Formel:



bilden würde.

Allein die Untersuchung ergab, dass das Methyldesoxybenzoin sich, ähnlich dem Methylacetessigester[1]), spaltet, indem sich einerseits Benzoësäure, andererseits das Oxim des Acetophenons bildet, gemäss folgenden Gleichungen:



1) V. Meyer und Ceresole, B. B. XV 3067.

II. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + O \cdot NOH = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C = NOH \\ | \\ CH_3. \end{matrix}$

Der Versuch wurde auf folgende Art angestellt:

Zur Lösung von je 1 Atom Natrium in 30 Theilen Alkohol setzte ich je 1 Molekül Methyldesoxybenzoin. Zu der abgekühlten Flüssigkeit wurde nun die äquimolekulare Menge Amylnitrit zugefügt, das Gefäss, in dem sich das Ganze befand, gut verschlossen und mit Eis umgeben 5—7 Tage sich selbst überlassen. Der schwach gelb gefärbte Gefässinhalt wurde mit Wasser versetzt, etwas Alkali zugefügt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge enthielten neben Amylnitrit, das im Vacuum entfernt werden konnte, etwas unverändertes Methyldesoxybenzoin.

Die wässrige Schicht säuerte man mit Salzsäure an. Das ausfallende Öl wurde in Äther aufgenommen, und letzterer verdunstet. Die zurückbleibende Substanz behandelte ich mit kohlensaurem Natron, in dem sich ein beträchtlicher Theil löste, der durch Säuren wieder gefällt wird und alle Eigenschaften der Benzoësäure zeigt. Das von kohlensaurem Natron nicht gelöste Produkt zeigt beim Krystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 57—58° und zeigt sich identisch mit dem bekannten Oxim des Acetophenons.

0,1575 g Substanz ergaben 14,3 ccm Stickstoff bei 12° und 747 mm Druck,

gefunden	berechnet für $C_6H_5 \cdot C(NOH) \cdot CH_3$
N 10,59	10,37 pCt.

Nitrodesoxybenzoin.

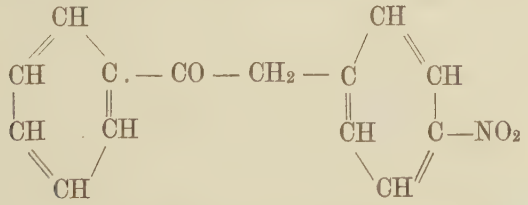
In etwa 20 g rauchende Salpetersäure vom sp. G. 1,4 trug ich unter guter Abkühlung des Gefässes 4 — 5 g Desoxybenzoin allmählich ein. Das Reaktionsprodukt wurde

sofort in viel Wasser gegossen, dasselbe abgehoben und durch reines ersetzt. Diese Operation ward so lange fortgesetzt, bis alle Salpetersäure entfernt war.

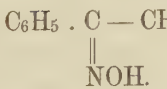
Das ölige Produkt schüttelte man mit einer grösseren Menge Äther aus, wobei der grösste Theil in Lösung ging. Der ungelöste Theil wurde auf ein Filter gebracht, mit Äther gewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

Der in Äther befindliche Körper wurde durch seinen Übergang in Phenylindol als o-Nitrodesoxybenzoin erkannt[1]), während das in Äther unlösliche Produkt bisher kurzweg Nitrodesoxybenzoin bezeichnet wurde und wohl das p-Nitrodesoxybenzoin ist. Die Ausbeute an letzterem Körper beträgt etwa 20—25 pCt. von der theoretisch möglichen Menge.

Es lässt sich annehmen, dass bei beiden Nitroprodukten der Eintritt der Nitrogruppe in nur eines der beiden Phenyle erfolgt ist, woraus, in Anbetracht der Überführbarkeit des Orthoderivates in Phenylindol, der Schluss zu ziehen ist, dass die Nitrogruppe in beiden Fällen an das der Methylengruppe benachbarte Phenyl getreten ist. Es käme demnach dem p-Nitrodesoxybenzoin folgende Constitutionsformel zu:



Oxim des p-Nitrodesoxybenzoins.



1 g p-Nitrodesoxybenzoin wurde in Alkohol gelöst

1) A. Pictet, B. B. XIX, 1063.

und mit 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin und etwas kohlensaurem Natron zusammengebracht.

Nach mehrstündigem Erhitzen des Gemenges in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben verdampfte man den Alkohol und fügte etwas Wasser zu. Das abgeschiedene Öl erstarrte bald und wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol in hübschen Nadeln erhalten. Das so gewonnene Oxim schmilzt bei 107° und löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther.

0,1680 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 16,7 ccm Stickstoff bei 16° und 741 mm Druck.

gefunden	berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$
N 11,29	11,15 pCt.

Salzsaures p-Amidodesoxybenzoin.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4NH_2 . HCl$.

Eine kurze Angabe über die Darstellung des p-Amidodesoxybenzoins fand ich in Beilsteins Handbuch für Chemie Seite 1682. Da dieser interessante Körper noch nicht näher bekannt war, so stellte ich ihn zum Zwecke einer näheren Untersuchung in grösseren Quantitäten dar.

p-Nitrodesoxybenzoin wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinndoppelsalz, welches in der sauren Flüssigkeit ausgeschieden war, auf einem Filter gesammelt und seine heisse wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Man filtrirte vom Schwefelzinn heiss ab, wobei sich der grösste Theil des salzsauren Amidodesoxybenzoins beim Erkalten des Filtrates als weisse Blättchen, die sich bald grünlich färben, ausschied.

Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen und Erkaltenlassen noch beträchtliche Mengen des Salzes.

Das salzsaure p-Amidodesoxybenzoin wird durch Alkali leicht zerlegt. Die abgeschiedene Base ist äusserst schwer oder unlöslich in Wasser, krystallisirt aus verdünn-

tem Alkohol in langen, feinen etwas gelb gefärbten Nadeln und ist unzersetzt destillirbar.

Oxim des p-Amidodesoxybenzoins.

$C_6H_5 . CNOH . CH_2 . C_6H_4 NH_2$.

Salzsaures p-Amidodesoxybenzoin ward in einem Kölbchen, das mit Rückflusskühler in Verbindung stand, mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin und etwas Natronhydrat 3 — 4 Stunden gekocht. Zu dem Gefässinhalt setzte ich dann etwas Wasser, wodurch das gebildete Oxim krystallinisch ausfiel. Dasselbe wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Es schmilzt bei 141°, löst sich leicht in Alkohol und Äther, nicht aber in Wasser.

0,1757 g Substanz gaben bei der Verbrennung 18,9 ccm Stickstoff bei 12° und 745 mm Druck.

gefunden	berechnet für $C_6H_5\,C(NOH)\,CH_2 . C_6H_4 NH_2$
N 12,51	12,39 pCt.

Diazodesoxybenzoinchlorid.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4 N = N . Cl$.

Der chromogene Charakter des Desoxybenzoins, der sich bei dem Diphenyldesaurin[1]) so deutlich zeigt, liess es wünschenswert erscheinen, einige Azofarbstoffe des p-Amidodesoxybenzoins darzustellen.

Zu diesem Zwecke versetzte ich die wässrige Lösung von 2 g salzsaurem p-Amidodesoxybenzoin mit einigen Tropfen Salzsäure und gab unter guter Abkühlung 0,6 g Natriumnitrit, das in Wasser gelöst war, tropfenweise zu.

---

1) B. B. XXI, 350.

Die Flüssigkeit blieb anfangs noch klar, bräunte sich jedoch bald, was jedenfalls von der leichten Zersetzlichkeit des Diazodesoxybenzoinchlorids herrührt. Es wurde die Lösung des Diazokörpers in zwei Portionen getheilt und diese mit den erforderlichen Mengen α-Naphtol und α-Naphtolsulfosäure, die beide in Natronlauge gelöst waren, zusammengebracht.

Im ersteren Falle bildete sich ein brauner, flockiger Niederschlag, im anderen Falle eine dunkelbraune Lösung.

Die Farbstoffe selbst wurden nicht isolirt; sie erscheinen bei weitem nicht so schön, wie die, welche man unter gleichen Bedingungen aus Derivaten des Anilins erhält.

Oxydesoxybenzoin.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4 OH.$

Je 2 g salzsaures p-Amidodesoxybenzoin wurden in 700—800 ccm heissem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst. Zu der kochenden Flüssigkeit gab ich nach und nach die verdünnte wässrige Lösung von 0,6 Natriumnitrit. Nach dem jedesmaligen Zusatze von Nitritlösung war ein lebhaftes Aufwallen der Flüssigkeit, das durch den entweichenden Stickstoff verursacht ist, zu beobachten.

Das Ende der Reaktion, d. h. die vollkommene Überführung des Diazokörpers in das Phenol, erkennt man daran, dass eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit beim Erkalten einen Niederschlag bildet, der sich in Alkali vollständig löst. War dies nicht der Fall, so wurde noch etwas Natriumnitritlösung zugefügt und weiter gekocht.

Gewöhnlich genügte die erwähnte Menge Natriumnitrit zur Umwandlung des Amids.

Die heisse Auflösung des Oxydesoxybenzoins wird abfiltrirt. Auf dem Filter hinterblieb eine harzige Masse, die von einer weitgehenden Zersetzung des Diazochlorids herrührt, wie solche ja bei derartigen Reaktionen stets zu beobachten ist.

Das Filtrat schied beim Erkalten weisse, schuppenartige Krystalle ab, die aus Wasser nochmals umkrystallisirt wurden.

Die Mutterlaugen enthalten noch etwas Oxydesoxybenzoin gelöst, weshalb man sie bei der Darstellung neuer Mengen des Phenols als Lösungsmittel benutzt hatte.

Das reine Oxydesoxybenzoin ist weiss gefärbt, schmilzt bei 129°, löst sich leicht in Alkohol und Äther. Es zeigt den Charakter eines wahren Phenols, indem es sich in Alkali leicht löst und durch Kohlensäure aus dieser Lösung gefällt wird.

Die Analyse bestätigte die vermuthete Zusammensetzung:

$C_{14}H_{12}O_2$.

0,1622 g Substanz ergaben 0,4692 g Kohlensäure und 0,0840 g Wasser.

gefunden	berechnet
C 78,89	79,24 pCt.
H 5,75	5,66 »

Oxydesoxybenzoinnatrium.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4ONa$.

Oxydesoxybenzoin wurde mit etwas weniger als der äquivalenten Menge Natriumalkoholat versetzt und die entstandene Natriumverbindung durch Äther gefällt. Den Niederschlag brachte ich auf ein Filter und reinigte mit Äther.

Das Oxydesoxybenzoinnatrium krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in hübschen, sich sternförmig gruppirenden Nadeln.

0,1664 g Substanz lieferten 0,0512 g schwefelsaures Natron

gefunden	berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Na$
Na 9,91	9,83 pCt.

Acetylester des Oxydesoxybenzoins.

$C_6H_5 . CO . CH_2 . C_6H_4 O C_2H_3 O.$

Acetylchlorid mit Oxydesoxybenzoin zusammengebracht, erzeugte eine heftige Reaktion, indem Ströme von Salzsäuregas sich entwickelten. Zur Beendigung der Reaktion setzte man noch etwas Acetylchlorid zu und erwärmte gelinde auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte.

Der im überschüssigen Acetylchlorid gelöste Ester ward vorsichtig mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Produkt ist nach dem Krystallisiren aus Alkohol völlig rein. Es erscheint dann in silberglänzenden Blättchen, die bei 87° schmelzen, und löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther.

0,1755 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4864 g Kohlensäure und 0,0945 g Wasser,

gefunden	berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$
C 75,59	75,59 pCt.
H 5,98	5,51 »

Einwirkung von Thiophosgen auf Acetyloxydesoxybenzoin bei Gegenwart von Natriumäthylat. Essigester des Phenyloxyphenyldesaurins.

$$C_6H_5 . CO . C(=CS) . C_6H_4 O C_2H_3 O.$$

Die analoge Zusammensetzung des Desoxybenzoins und Oxydesoxybenzoins veranlasste die Einwirkung der letzteren Substanz auf Thiophosgen und Natriumäthylat zu prüfen.

Da es sich zeigte, dass das Hydroxyl des Oxydesoxybenzoins bei der Reaktion störend wirkt, so verwendete ich den Acetylester dieser Verbindung.

Zur Lösung von 0,4 g Natrium in 3 g absolutem Al-

kohol fügte ich 1,9 g des Acetylesters des Oxydesoxybenzoins und liess tropfenweise 1,2 g Thiophosgen zufliessen. Die äusserst heftige Reaktion wurde durch Abkühlen der Gefässwand durch Wasser gemässigt. Nach dem Zusatze des Thiophosgens liess ich das Ganze einige Stunden stehen. Der gebildete gelbe Niederschlag ward auf ein Filter gebracht, zuerst mit Wasser, dann mit Äther gut ausgewaschen und getrocknet.

Die so erhaltene Substanz besitzt eine goldgelbe Farbe, löst sich in conzentrirter Schwefelsäure mit prächtig carminrother Farbe und wird mit Wasser aus dieser Lösung unverändert gefüllt. Der Körper schmilzt nicht unterhalb 300°. Seine Lösung in Chloroform fluoreszirt grün.

Beim Kochen mit Alkali, zum Zwecke der Verseifung, wurde die Substanz zersetzt, indem sich ein schwefelfreies Produkt bildete.

Zweifellos liegt hier das Analogon von dem bereits dargestellten Diphenyldesaurin vor.

Die nach Carius vorgenommene Schwefelbestimmung ergab:

0,1849 g Substanz lieferten 0,1450 g schwefelsaures Barium,

gefunden	berechnet für $C_{17}H_{12}O_3S$
S = 10,77	10,81 pCt.

Verhalten des Oxydesoxybenzoins gegen Jodmethyl und Natriumalkoholat.

Da bei dem Oxydesoxybenzoin das Hydroxyl wahrscheinlich an dem der Methylengruppe benachbarten Phenyle sitzt, so schien es mir von grossem Interesse, das Verhalten dieser Substanz gegen Jodalkyl und Natriumalkoholat zu prüfen.

3 g Oxydesoxybenzoin in Alkohol gelöst wurden mit 4 g Jodmethyl und der erforderlichen Menge Natriumäthylat einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt, wobei sich Jodnatrium abschied.

Eine Untersuchung des durch Wasser gefällten Reaktionsproduktes war jedoch leider nicht möglich, da dasselbe vollständig verharzt war.

Das Oxydesoxybenzoin zeigt sich nämlich gegen erwärmtes Alkali und Alkoholate unbeständig.

Methoxyldesoxybenzoin.

$C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_4OCH_3$.

Die Darstellung des Methoxyldesoxybenzoin wurde nach der Friedel-Crafts'schen Methode aus Phenylessigsäurechlorid, Anisol und Aluminiumchlorid vorgenommen.

5 g Phenylessigsäurechlorid, die nach der Angabe von R. Anschütz und W. Berns[1]) bereitet wurden brachte man mit 4 g Anisol und etwa 20 g trocknem Schwefelkohlenstoff in einen mit Steigröhre versehenen Kolben. Man gab nun in kleinen Portionen das fein gepulverte Aluminiumchlorid zu.

Schon in der Kälte trat lebhafte Reaktion ein, die Flüssigkeit färbte sich intensiv roth und entwickelte reichliche Mengen Salzsäuregas, die durch das Steigrohr entwichen. Nachdem die Salzsäureentwicklung nachgelassen hatte, erwärmte man gelinde auf dem Wasserbade und setzte noch so lange Aluminiumchlorid zu, bis keine Reaktion mehr zu beobachten war. Der Schwefelkohlenstoff ward nun verdunstet und der Gefässinhalt mit Eis versetzt. Die ausgeschiedenen Flocken wurden mit Natronlauge gewaschen, um etwa vorhandene Phenylessigsäure und Aluminiumverbindungen zu lösen. Den Rückstand krystallisirte ich aus verdünntem Alkohol. Die Verbindung schmilzt bei 76°, siedet bei 360° (uncorr.) löst sich äusserst leicht in Äther und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in silberglänzenden Blättchen.

Die Art der Entstehung dieser Substanz lässt über ihre Zusammensetzung keinen Zweifel aufkommen.

1) B. B. XX 1389.

Es hat offenbar folgende Reaktion stattgefunden:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO . Cl + C_6H_5 O CH_3 + (Al Cl_3) = C_6H_5 CH_2 . CO . C_6H_4 O CH_3 + HCl.$$

0,2104 g Substanz lieferten beim Verbrennen 0,6138 g Kohlensäure und 0,1194 g Wasser,

gefunden	berechnet für $C_{15}H_{14}O_2$
C = 79,52	79,65 pCt.
H = 6,35	6,19 »

Oxim des Methoxyldesoxybenzoins.

$C_6H_5 . CH_2 . CNOH . C_6HOCH_3$.

Das in Alkohol gelöste Methoxyldesoxybenzoin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin und etwas Soda am Rückflusskühler einige Zeit erhitzt. Es zeigte sich bei einer herausgenommenen Probe, dass die Umwandlung des Ketons noch nicht ganz erfolgt war, weshalb ein erneuerter Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron erfolgte und weiter gekocht wurde.

Erst nach zweitägigem Erhitzen und unter öfterem Zusatze von salzsaurem Hydroxylamin und Soda war die vollkommene Überführung des Ketons in das Oxim erfolgt. Man fällte das letztere aus seiner Lösung durch Wasser und krystallisirte es aus Alkohol.

Es schmilzt bei 111°.

Die Analyse ergab:

0,3342 g Substanz lieferten 18 ccm Stickstoff bei 19° und 745 mm Druck,

gefunden	berechnet für $C_6H_5 . CH_2 C(NOH) C_6H_5$
N 6,06	5,81 pCt.

Einwirkung von Methoxyldesoxybenzoin auf Natriumäthylat und Alkylhaloïde.

a. Benzylmethoxyldesoxybenzoin.

$C_6H_5 : CH . C_7H_7 . CO . C_6H_4 O CH_3$.

Da die Methylengruppe im Methoxyldesoxybenzoin an dieselben Reste gebunden ist, wie im Desoxybenzoin, so war es äusserst wahrscheinlich, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppen ähnlich funktioniren würden.

In der That lässt sich im Methoxyldesoxybenzoin Wasserstoff durch Alkyle ersetzen.

Zur Untersuchung brachte ich Methoxyldesoxybenzoin mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in Alkohol zusammen und setzte hinzu Benzylchlorid. Bei gelindem Erwärmen war eine lebhafte Reaktion zu beobachten. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen fällte man mit Wasser ein Öl aus, das bald erstarrte und aus Alkohol öfters krystallisirt bei 99 — 100° schmolz.

Die so gewonnene Verbindung löst sich leicht in Äther und Alkohol, obwohl in letzterem etwas schwieriger, als das Methoxyldesoxybenzoin.

Analyse:

0,2085 g Substanz gaben 0,6365 g Kohlensäure und 0,1187 g Wasser,

gefunden	berechnet für $C_{22}H_{20}O_2$.
C 83,25	83,54 pCt.
H 6,33	6,33 »

b. Dimethyloxydesoxybenzoin.

$C_6H_5 . CH . CH_3 . CO . C_6H_4 O CH_3$.

Entsprechend der Darstellung des Benzylmethoxyldesoxybenzoins wurde verfahren, um Methyl in das Methoxyldesoxybenzoin einzuführen.

Das hierbei resultirende Produkt ist ein Öl, das bei 330° (uncorr.) siedet und in Alkohol und Äther sehr leicht löslich ist.

0,2033 g Substanz ergaben 0,5951 g Kohlensäure und 0,1220 g Wasser,

gefunden	berechnet für $C_{16}H_{16}O_2$
C 79,87	80,00 pCt.
H 6,67	6,66 »

c. Äthylmethoxyldesoxybenzoin.

$C_6H_5 . CH . C_2H_5 . CO . C_6H_4 O CH_3$.

Diese Substanz stellte ich nach dem Schema der beiden vorherbeschriebenen Verbindungen dar. Sie krystallisirt aus Alkohol in langen Säulen und schmilzt bei 47°.

0,3900 g Substanz lieferten 1,1386 g Kohlensäure und 0,2498 g Wasser,

gefunden	berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$
C 79,62	79,92 pCt.
H 7,11	7,08 »

Thiophosgen und Methoxyldesoxybenzoin bei Anwesenheit von Natriumalkoholat. Phenylanisyldesaurin.

$[C_6H_5 . C : CS . CO . C_6H_4 O CH_3].X$

Das Thiocarbonylderivat des Methoxyldesoxybenzoins wurde wie seine schon beschriebenen Analogen, das Di-Phenyldesaurin und Phenyloxyphenyldesaurin bereitet. Es ist letzteren Substanzen täuschend ähnlich, indem es gleichfalls gelb gefärbt ist, in Äther, Alkohol und Eisessig äusserst schwer sich löst und in Chloroform gelöst grüne Fluorescenz zeigt. Conzentrirte Schwefelsäure nimmt es mit prächtig blauer Farbe auf.

Das Phenylanisyldesaurin bildet sich ebenso wie das Phenyloxyphenyldesaurin in reichlicherer Menge als das Diphenyldesaurin.

0,1853 g Substanz ergaben 0,1593 g schwefelsaures Barium,

gefunden	berechnet für $C_6H_5 . C . CO . C_6H_4 O CH_3$ CS
S 11,8	11,9 pCt.

Anhang.

Über das Triphenylosotriazon.

Die interessante Thatsache, dass das Dioxim des Benzils in zwei isomeren Formen existirt, von denen die eine leicht in die andere überführbar ist[1]), veranlasste die Entdecker dieser Erscheinungen an dem Analogon des Benzildioxims, dem Benzilosazon, die entsprechenden Untersuchungen vorzunehmen.

Da das Benzil beim Behandeln mit der nötigen Menge Phenylhydrazin nur ein Osazon liefert, so versuchten K. Auwers und V. Meyer die Überführung desselben in die isomere Form durch Erhitzen, also nach Art der Umwandlung des α-Benzildioxims in β-Benzildioxim, zu bewerkstelligen.

Die genannten Forscher kamen bei dieser Untersuchung zu dem unerwarteten Resultate, dass das Benzilosazon sich beim Erhitzen in Anilin und ein bei 122° schmelzendes Produkt spaltet, das aus später angeführten Gründen als Triphenylosotriazon angesehen werden kann und dessen Untersuchung mir gütigst übertragen worden ist.

Die Elementaranalysen des neuen Körpers ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3478 g Substanz lieferten 0,1586 g Wasser und 1,0315 g Kohlensäure.

1) V. Meyer und H. Goldschmidt B. B. XVI 1616, 2176 und K. Auwers und V. Meyer B. B. XXI 784.

II. 0,2400 g Substanz ergaben 0,1138 g Wasser und 0,7078 g Kohlensäure.

III. 0,0742 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 9,65 ccm Stickstoff bei 23° und 749 mm Druck.

In Prozenten wurden also gefunden:

	I	II	III
C	80,89	80,44	
H	5,07	5,27	
N			14,44.

Nimmt man an, dass die Zersetzung des Benzilosazons nur die Bruchstücke Anilin und den zu untersuchenden Körper ergab, so wäre dessen empirische Zusammensetzung

$$C_{20}H_{15}N_3 = C_{26}H_{22}N_4 - C_6H_7N.$$
(Benzilosazon) (Anilin).

Die Prozentzahlen der Elemente in der angenommenen Formel sind dann:

$$C = 80{,}81;\quad H = 5{,}05;\quad N = 14{,}14.$$

Eine Vergleichung dieser Prozentzahlen mit den oben gefundenen deutet darauf hin, dass dem Körper die angenommene empirische Formel zukommt.

Da jedoch andererseits die prozentische Zusammensetzung des Benzilosazon nicht erheblich verschieden ist von der des Triphenylosotriazons, namentlich was den Stickstoffgehalt anlangt, so glaubte ich den Austritt eines Moleküls Anilin aus dem Benzilosazon dadurch nachweisen zu können, dass ich das Bromderivat des letzteren spalte. Das Austreten eines Moleküls Anilin (resp. Bromanilin) lässt sich dann durch eine Brombestimmung mit Schärfe constatiren.

Das Bromphenylhydrazin[1]) und folglich auch das Benzildibromosazon waren zur Zeit, als ich diese Versuche vornahm, noch nicht bekannt. Die Darstellung dieser Körper geschah auf folgende Weise:

---

1) Bromphenylhydrazin ist in dem letzten Heft der Annalen von E. Fischer beschrieben.

Darstellung des Bromphenylhydrazins.

$C_6H_4Br . NH-NH_2$.

Das Bromphenylhydrazin wurde nach Art der Bildung des Phenylhydrazins, wie solche von V. Meyer und M. Lecco[1]) beobachtet wurde, bereitet.

Da Bromanilin sich ziemlich schwer in Salzsäure löst, so verfuhr man in der Weise, dass stets kleine Mengen des Bromanilins mit etwas conzentrirter Salzsäure in einer Reibschale zu einem feinen Brei angerieben wurde, der sich in überschüssiger Salzsäure beinahe ganz löste. Auf diese Weise brachte man 9 g Bromanilin mit 100 g conzentrirter Salzsäure zusammen; hierzu setzte man, bei Abkühlung der Gefässwandungen mit Eis, allmählich 3,7 g Natriumnitrit, das in 25 g Wasser vertheilt war.

Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vermischte ich nun mit 22 g Zinnchlorür in 22 g conzentrirter Salzsäure.

Sofort fiel ein voluminöser schneeweisser Niederschlag aus, der das Salz der neuen Base vorstellt. Die Flüssigkeit wurde durch Absaugen vom Niederschlag getrennt, derselbe mit etwas Wasser gewaschen und ein kleiner Theil davon mit Kali zersetzt. Die freie Base nahm man in Äther auf und krystallisirte nach dem Verdunsten des letzteren aus Alkohol mehrmals um.

Das p-Bromphenylhydrazin krystallisirt in langen weissen Nadeln, die bei 105° schmelzen.

Die nach Carius ausgeführte Brombestimmung ergab:

0,1691 g Substanz lieferten 0,1845 g Bromsilber,

gefunden	berechnet für $C_6H_7BrN_2$
Br 46,43	46,24.

Darstellung des Benzildibromosazons.

$C_6H_5 . \underline{C : N . NH . C_6H_4Br\ C : N . NH . C_6H_4Br}\ C_6H_5$.

Das bei obiger Darstellungsmethode gewonnene salz-

1) B. B. XVI 2976.

saure Bromphenylhydrazin brachte ich mit essigsaurem Natron und der Auflösung von 4 g Benzil in Alkohol zusammen und kochte etwa eine Stunde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben. Nach einiger Zeit schon bildete sich ein gelber Niederschlag.

Zu dem Gefässinhalt wurde essigsäurehaltiges Wasser gesetzt und versucht den Niederschlag aus Alkohol zu krystallisiren. Das Osazon scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in gelben Flocken ab, die bei etwa 100° zusammensintern.

0,2239 g Substanz lieferten 0,1520 g Bromsilber,

gefunden	berechnet für $C_{26}H_{20}N_4Br_2$
Br 28,88	29,19 pCt.

Sowohl bei der Destillation des Benzildibromosazons als auch beim Erhitzen desselben mit Alkohol im Rohr auf 200° zersetzt sich dieses Osazon vollkommen, indem eine harzige Masse resultirt, aus der keine einheitliche Substanz eliminirt werden konnte.

Empirische Zusammensetzung des Triphenylosotriazons.

Da der im Vorhergehenden eingeschlagene Weg nicht dazu führte, die empirische Zusammensetzung des Triphenylosotriazons erkennen zu lassen, so wurde das erstrebte Ziel auf andere Weise zu erreichen gesucht.

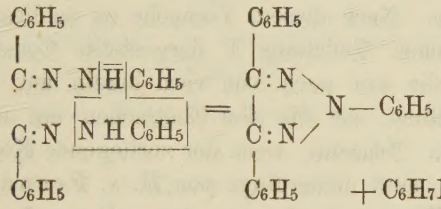
Man destillirte eine gewogene Menge Benzilosazon (10 g) und fing das bei 180° übergehende Anilin und das über 360° siedende Triazon gesondert auf. Man erhielt 2,4 g Anilin und 7 g des neuen Körpers, also beinahe die berechneten Mengen, wenn der Zerfall in angedeuteter Weise stattfindet.

Constitution des Triphenylosotriazons.

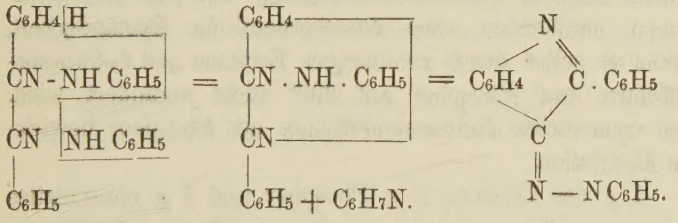
Konnte man die empirische Formel des neuen Körpers als $C_{20}H_{15}N_3$ annehmen, so waren für seine Constitu-

tion mehrere Formeln möglich, deren wahrscheinlichsten mir folgende schienen.

I.



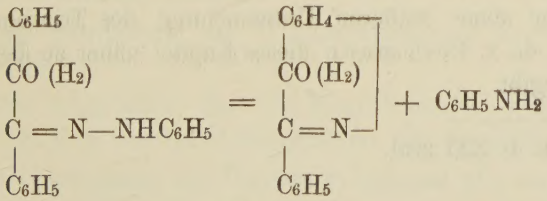
II.



Nach Gleichung »II« wäre der zu untersuchende Körper ein Indolazoderivat, was bei der völligen Farblosigkeit der Substanz nicht wahrscheinlich ist.

Um diese Frage sicherer entscheiden zu können, prüfte ich das Verhalten des Desoxybenzoinphenylhydrazons und Monophenylhydrazons des Benzils beim Erhitzen.

Offenbar können diese Körper nicht nach Art der Gleichung »I« zersetzt werden, wohl aber nach »II«



Desoxybenzoinphenylhydrazon wurde, wie am Anfang dieser Abhandlung erwähnt, dargestellt, das Benzilmonophenylhydrazon nach einer Angabe von Carl Bülow[1]).

1) A. 236, 197.

Beide Körper zersetzten sich bei der Destillation und beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 200°. In den verharzten Produkten konnte man nur Spuren von Anilin nachweisen. Nach diesem Versuche zu schliessen, schien mir die nach Gleichung I dargestellte Constitution des Körpers, die mir auch von vorn herein am wahrscheinlichsten schien, als die den Thatsachen am meisten entsprechende. Triazone, wozu der vorliegende Körper zu zählen wäre, sind neuerdings von H. v. Pechmann[1]) auf anderem Wege gefunden worden. Das mir vorliegende Triazon zeigt in Übereinstimmung mit den von v. Pechmann entdeckten eine ausserordentliche Beständigkeit, indem es selbst durch zweitägiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° nicht verändert wird. Erst conzentrirte Jodwasserstoffsäure mit Phosphor bewirkten Reduktion.

1 g des Triazons, 1 g Phosphor und 4 g conzentrirte Jodwasserstoffsäure wurden tagelang im Rohr auf 220° erhitzt.

Der Röhreninhalt ward mit Äther behandelt, das gelöste Jod durch unterschwefligsaures Natron entfernt und die getrocknete ätherische Lösung vom Äther befreit. Die hinterbleibende schmierige Masse riecht stark nach Dibenzyl, das jedoch nicht eliminirt werden konnte. Die Entstehung des Dibenzyls aus dem Triazon ist leicht verständlich und ist ein Beweis für dessen Existenz.

Von einer weiteren Untersuchung des Triazons sah ich ab, da v. Pechmann dieses Kapitel näher zu bearbeiten vorgibt.

---

1) B. B. XXI 2751.

Zusammenstellung der gewonnenen Resultate.

I. Theil.

Bei der Darstellung des Desoxybenzoins aus Benzoin entsteht stets Desoxybenzoinpinakon.

Phenylhydrazin liefert mit Desoxybenzoin ein Phenylhydrazon.

Desoxybenzoin und Natriumalkoholat geben kein Desoxybenzoinnatrium.

Äthylenbromid, Chloroform, Glycoljodhydrin und Säurechloride reagieren nicht mit Desoxybenzoin und Natriumäthylat.

Thiophosgen gibt mit Methyldesoxybenzoin und Natriumalkoholat kein Desaurin.

Methyldesoxybenzoin wird durch salpetrige Säure in Benzoësäure und das Oxim des Acetophenons gespalten.

Das Desoxybenzoin gibt beim Nitriren ein Ortho- und Paradesoxybenzoin.

Das Oxim des p-Nitrodesoxybenzoins schmilzt bei 107°.

Das salzsaure p-Amidodesoxybenzoin liefert beim Diazotiren ein leicht zersetzliches Diazoderivat, das mit α-Naphtol und α-Naphtolsulfosäure Farbstoffe gibt.

Das Diazodesoxybenzoin liefert beim Kochen mit Wasser das Oxydesoxybenzoin.

Das Natriumsalz des Oxydesoxybenzoins krystallisirt in Nadeln.

Der Acetylester des Oxydesoxybenzoins bildet sich beim Erhitzen von Oxydesoxybenzoin mit Acetylchlorid.

Der Acetylester des Oxydesoxybenzoins gibt mit Thiophosgen und Natriumäthylat ein Desaurin.

Oxydesoxybenzoin wird durch Alkali und Alkoholate verharzt.

Phenylessigsäurechlorid und Anisol geben bei Gegenwart von Aluminiumchlorid das Methoxyldesoxybenzoin.

Methoxyldesoxybenzoin gibt mit Halogenalkylen und Natriumalkoholat Alkyl-Methoxyldesoxybenzoine.

Thiophosgen und Natriumalkoholat bilden mit Methoxyldesoxybenzoin ein Desaurin.

II. Theil. (Anhang).

Die empirische Zusammensetzung des unbekannten Zersetzungsproduktes des Benzilosazon ist $C_{20}H_{15}N_3$.

Das Bromphenylhydrazin wird durch Reduktion des Bromdiazobenzolchlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten.

Das Benzildibromosazon wird entsprechend dem Benzilosazon erhalten.

Das Benzildibromosazon zersetzt sich bei der Destillation vollständig.

Das Benzilosazon spaltet sich quantitativ in Anilin und den Körper $C_{20}H_{15}N_3$.

Desoxybenzoinphenylhydrazon und das Monophenylhydrazon des Benzils geben bei der Destillation keine entsprechenden Produkte wie Benzilosazon.

Bei der Reduktion des neuen Körpers: $C_{20}H_{15}N_3$ erhält man Dibenzyl.